



IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE

Inventors: Wei DAI et al.)
Serial No.: 09/965,868) Group Art Unit: 1764
Filed: October 1, 2001)
For: SELECTIVE HYDROGENATION)
CATALYST FOR SELECTIVELY)
HYDROGENATING OF)
UNSATURATED OLEFIN,)
PROCESS FOR PREPARING THE)
SAME AND ITS USE)

Assistant Commissioner for Patents
Washington, DC 20231

Sir:

CLAIM FOR PRIORITY

Under the provisions of Section 119 of 35 U.S.C., applicantS hereby claim the benefit of the filing date of Chinese Patent Application No. 00 1 24994. 0, filed September 29, 2000, for the above identified United States Patent Application.

In support of applicants' claim for priority, filed herewith is one certified copy of the above.

Respectfully submitted,

FINNEGAN, HENDERSON, FARABOW,
GARRETT & DUNNER, L.L.P.

FINNEGAN
HENDERSON
FARABOW
GARRETT &
DUNNER LLP

1300 I Street, NW
Washington, DC 20005
202.408.4000
Fax 202.408.4400
www.finnegan.com

Dated: August 19, 2002

By: 

Arthur S. Garrett
Reg. No. 20,338



证 明

本证明之附件是向本局提交的下列专利申请副本

申 请 日： 2000 09 29

申 请 号： 00 1 24994.0

申 请 类 别： 发明

发明创造名称： 选择加氢催化剂及制备方法

申 请 人： 中国石油化工股份有限公司；中国石油化工股份有限公司
北京化工研究院

发明人或设计人：戴伟；朱警；彭晖；郭彦来；穆玮；李贺龙；崔庆洲

中华人民共和国
国家知识产权局局长

王 荣 川

2002 年 6 月 27 日

1. 一种选择加氢催化剂，包括载体、主催化剂钯和稀土金属，其中，主催化剂钯的用量足以使某种不饱和烃选择性加氢，稀土金属以稀土金属/钯重量百分比计，稀土金属/钯为 2~85。
2. 如权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于：以催化剂的总重量为 100% 计，主催化剂钯的重量百分比为 0.001~1%。
3. 如权利要求 2 所述的催化剂，其特征在于：以催化剂的总重量为 100% 计，主催化剂钯的重量百分比为 0.008~0.3%。
4. 如权利要求 3 所述的催化剂，其特征在于：以催化剂的总重量为 100% 计，主催化剂钯的重量百分比为 0.01~0.15%。
5. 如权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于：稀土金属以稀土金属/钯重量百分比计为 8~50。
6. 如权利要求 5 所述的催化剂，其特征在于：稀土金属以稀土金属/钯重量百分比计为 12~35。
7. 如权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于：稀土金属为镧、铈、镨、钕、钷、铈或它们中一种或多种的混合物。
8. 如权利要求 7 所述的催化剂，其特征在于：稀土金属为镧和/或钕。
9. 如权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于：所述的载体选自硅藻土、尖晶石、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 中的一种或多种，其形状选自粒状、球形、齿轮形、叶片状或者条状中的一种或多种，其比表面为 $1\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 。
10. 如权利要求 9 所述的催化剂，其特征在于：载体选自 Al_2O_3 、 TiO_2 或 SiO_2 ，其形状为齿轮形、条状或球状；比表面为 $5\sim 120\text{m}^2/\text{g}$ 。
11. 如权利要求 10 所述的催化剂，其特征在于：载体的形状为齿轮形；比表面为 $5\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 。
12. 如权利要求 1~11 之一所述的催化剂，其特征在于：还包括选自银、

00-09-29

14. 如权利要求 13 所述的催化剂，其特征在于：助催化剂为银和/或铋。

15. 如权利要求 12 所述的催化剂, 其特征在于: 所述的助催化剂银的含量为 0.001~10%。

17. 如权利要求 12 所述的催化剂, 其特征在于: 助催化剂铋以铋/钨重量百分比计为 0.01~50。

19. 如权利要求 18 所述的催化剂, 其特征在于: 助催化剂铋以铋/钨重量百分比计为 1~6。

21. 如权利要求 12 所述的催化剂的制备方法, 其特征在于在载体成型时加入含稀土金属溶液或在载体成型后用含稀土金属溶液浸渍, 经干燥焙烧后; 再用含钨溶液, 含其他助催化剂成分的溶液共浸或分步浸渍按以上两方法之一处理过的载体, 在 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 经 $5\sim 24$ 小时干燥后, 最后在 $350\sim 900^{\circ}\text{C}$ 煅烧 $4\sim 20$ 小时制得催化剂。

1. 一种选择加氢催化剂，包括载体、主催化剂钨和稀土金属，其中，主催化剂钨的用量足以使某种不饱和烃选择性加氢，稀土金属以稀土金属/钨重量百分比计，稀土金属/钨为 2~85。

2. 如权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于：以催化剂的总重量为 100% 计，主催化剂钨的重量百分比为 0.001~1%。

3. 如权利要求 2 所述的催化剂，其特征在于：以催化剂的总重量为 100% 计，主催化剂钨的重量百分比为 0.008~0.3%。

4. 如权利要求 3 所述的催化剂，其特征在于：以催化剂的总重量为 100% 计，主催化剂钨的重量百分比为 0.01~0.15%。

5. 如权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于：稀土金属以稀土金属/钨重量百分比计为 8~50。

6. 如权利要求 5 所述的催化剂，其特征在于：稀土金属以稀土金属/钨重量百分比计为 12~35。

7. 如权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于：稀土金属为镧、铈、镨、钕、钐、铕或它们中一种或多种的混合物。

8. 如权利要求 7 所述的催化剂，其特征在于：稀土金属为镧和/或钕。

9. 如权利要求 1 所述的催化剂，其特征在于：所述的载体选自硅藻土、尖晶石、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 中的一种或多种，其形状选自粒状、球形、齿轮形、叶片状或者条状中的一种或多种，其比表面为 $1\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ 。

10. 如权利要求 9 所述的催化剂，其特征在于：载体选自 Al_2O_3 、 TiO_2 或 SiO_2 ，其形状为齿轮形、条状或球状；比表面为 $5\sim 120\text{m}^2/\text{g}$ 。

11. 如权利要求 10 所述的催化剂，其特征在于：载体的形状为齿轮形；比表面为 $5\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 。

12. 如权利要求 1~11 之一所述的催化剂，其特征在于：还包括选自银、

00-00-20

14. 如权利要求 13 所述的催化剂, 其特征在于: 助催化剂为银和/或铋。

15. 如权利要求 12 所述的催化剂, 其特征在于: 所述的助催化剂银的含量为 0.001~10%。

17. 如权利要求 12 所述的催化剂, 其特征在于: 助催化剂铋以铋/钨重量百分比计为 0.01~50。

19. 如权利要求 18 所述的催化剂, 其特征在于: 助催化剂铋以铋/钨重量百分比计为 1~6。

21. 如权利要求 12 所述的催化剂的制备方法, 其特征在于在载体成型时加入含稀土金属溶液或在载体成型后用含稀土金属溶液浸渍, 经干燥焙烧后; 再用含钨溶液, 含其他助催化剂成分的溶液共浸或分步浸渍按以上两方法之一处理过的载体, 在 $100\sim 300^{\circ}\text{C}$ 经 $5\sim 24$ 小时干燥后, 最后在 $350\sim 900^{\circ}\text{C}$ 煅烧 $4\sim 20$ 小时制得催化剂。

选择加氢催化剂及制备方法

本发明是中国发明专利申请 CN99109341.0 的后续发明, 本发明涉及一种选择加氢催化剂及其制备方法。更具体地说, 本发明涉及一种用于将高不饱和烃(如炔和二烯, 下同)选择加氢为低不饱和烃(如链烯烃或单烯, 下同)的含有稀土金属的钨系选择加氢催化剂及其制备方法。

众所周知, 石油烃蒸汽裂解是制备乙烯、丙烯等聚烯烃单体最重要的方法。此工艺中产生的炔烃及多烯烃是影响下一步聚合反应的有害杂质, 它们会降低聚合反应催化剂的活性, 增加催化剂消耗, 同时也会使生成的聚合产物性质变差。所以工业上要对裂解产品中乙炔等炔烃及多烯烃含量进行严格的控制。近年来开发的新型高效聚乙烯催化剂对乙炔等炔烃及多烯烃浓度要求越来越严格。例如, 对于 C_2 馏分, 80 年代以后乙炔含量要求为 $10^{-6}(\text{mol } \%)$ 。对于某些特殊要求的加工过程, 比如低压聚乙烯的生产, 精乙烯中乙炔含量要求小于 $0.1 \times 10^{-6}(\text{mol } \%)$ 。

因此, 如何从裂解产品中更有效地除去乙炔等高不饱和烃受到了普遍的关注。通常采用催化选择加氢的方法使乙烯—乙烷馏份中的乙炔除去。在选择加氢除乙炔反应中, 既要求在反应中必须保证乙炔全部转化掉, 又不能过度加氢, 造成总体上乙烯损失。因此, 要求加氢催化剂要同时具备优良的活性和选择性。另外, 在反应过程中, 吸附在催化剂表面上的乙炔很容易通过加氢二聚反应生成 1, 3-丁二烯等不饱和 C_4 烃, 而这些 1, 3-丁二烯等不饱和 C_4 烃会再与乙炔或乙烯或其它不饱和烃继续反应, 生成 C_6-C_{24} 的高聚物, 这种 C_6-C_{24} 的高聚物俗称绿油, 一部分绿油随物流进入绿油吸收塔或吸收罐除去, 另一部分绿油会粘附在催化剂表面, 并会覆盖在催化剂活性中心上, 导致催化剂的加氢活性和选择性逐渐下降, 缩短催化剂使用周期, 使得催化剂频繁再生, 影响催化剂的

使用寿命，从而导致了生产成本的提高。因此，一个性能优良的炔烃选择加氢催化剂不仅要有优良的活性和选择性，还应该有较低的绿油生成量，尤其是附着在催化剂上的绿油量要低。

由于各乙烯厂为了提高产量，装置长期处于高负荷生产条件，增加裂解深度使得碳二馏分中的乙炔含量增加，还有改扩建大幅度提高了乙烯生产能力，大大提高了碳二加氢催化剂对炔烃的处理量，使得碳二加氢催化剂的长期处于高空速，高炔烃的运行条件下，如此苛刻的反应条件进一步加剧了副反应的发生，缩短了催化剂的再生周期，降低了催化剂的使用寿命。因此，目前对碳二馏分选择加氢催化剂使用的空速要求越来越高。

在现有技术中，就载体而言，用于乙炔选择加氢的催化剂大多数是以氧化铝为载体的钯催化剂；也有以 TiO_2 为载体的钯催化剂，见 US4839329；以 SiO_2 为载体的钯-锌催化剂，见 DE2156544；以 CaCO_3 为载体的钯-铅催化剂；以及载于含碱金属和/或碱土金属的堇青石蜂窝状载体上的钯催化剂，见 CN1176291A。

就催化剂的活性组分而言，现有技术多为添加助催化剂的钯催化剂，US 4,404,124 公开的助催化剂为银；EP892252 公开的助催化剂为金；DE1284403 和 US4,577,047 公开的助催化剂为铬；US3,912,789 公开的助催化剂为铜；US 3,900,526 公开的助催化剂为铁；US3,489,809 公开的助催化剂为铈；US 3,325,556 公开的助催化剂为锂；CN1151908A 公开的助催化剂为钾。此外公开的助催化剂还有铅或锌等。

上述的这些助催化剂中，有的虽然可以提高钯催化剂的活性，但却以牺牲了钯催化剂的选择性为代价；有的尽管可以提高钯催化剂的选择性，或可以减少绿油生成量，但却明显地降低了钯催化剂的活性。因此，目前只有钯-银催化剂在工业上应用较广泛，但是它在催化剂的活性、选择性方面仍然不尽如人意，而且在使用空速上已经不能满足高负荷的要求。

中国专利申请号 CN99109341.0 描述了一种炔烃选择加氢催化剂，该催化

00-00-20

3

本发明的另一个目的是提供一种制备本发明催化剂的方法。

为了达到上述目的, 发明人在 CN99109341.0 专利申请的基础上, 进行了深

下面对本发明进行更详尽的描述。在公开和描述本发明的加氢反应载体及

本发明中的术语“稀土金属”是指选自元素周期表第 IIIB 副族中的钪、

本发明的炔烃选择加氢催化剂包括载体，主催化剂钯，稀土金属，其中：

载体选自硅藻土、 SiO_2 、 TiO_2 、 Al_2O_3 或其混合物，优选 Al_2O_3 或 SiO_2 ；其形状选自粒状、齿轮状、球状、片状或者条状，优选齿轮状或球状，更优选齿轮形（齿轮形载体在高空速条件下具有床层压降小的优点）；其比表面为 $1\sim 200\text{m}^2/\text{g}$ ，优选 $5\sim 120\text{m}^2/\text{g}$ ，更优选 $5\sim 100\text{m}^2/\text{g}$ 。

随着空速的增加，床层压降增大，影响下游工段正常操作。在相同的空速下，选用齿轮形载体的催化剂在反应活性和选择性略优于选用球形载体的催化剂，但是选用齿轮形载体比选用球形载体床层压降低；随着空速的增加，齿轮形载体和球形载体床层压降都有所增加，但是齿轮形载体的增加方式为线性增加，球形载体的增加方式为指数性增加，即球形载体床层压降的增加速度要比齿轮形载体床层压降的增加速度快，所以，用齿轮形载体制备的催化剂比用球形载体制备的催化剂更适用于高空速的反应。因此，本发明催化剂优选齿轮形的载体。

齿轮形载体与球形载体床层压降试验结果见表一。

表一：齿轮形载体与球形载体床层压降对比

床层压降 (kPa) 空速 (hr^{-1})	球形载体	齿轮形载体
1400	0.04	0.01
1900	0.07	0.04
2400	0.12	0.07
2800	0.17	0.1
3400	0.25	0.14
4000	0.34	0.18

以催化剂的总重量为 100% 计，主催化剂钯以金属钯为基准按重量比（以下的百分数皆为按金属元素重量比计）计为 $0.001\sim 1\%$ ，优选为 $0.008\sim 0.3\%$ ，更优选为 $0.01\sim 0.15\%$ 。

稀土金属的含量以稀土金属/钯重量比计为 $2\sim 85$ ，优选为 $8\sim 50$ ，更优选为 $12\sim 35$ ；优选的稀土金属为镧、铈、钕、镨、钕、钇或其混合物，更优选镧

和/或钼。

本发明的催化剂还可以包括选自银、铜、锌、钾、镁、钙、铍、铋、锡、铅、镉、铟、钡、镭、铁、锰、钴、钼、钨、铈、锆中的至少一种助催化剂，优选银、铋、锌、锡、铅、镉中的至少一种，更优选银和/或铋，特别优选银和铋。其中：在选用上述可选择助催化剂组分中的银时，银的含量为 0.001~10%，优选为 0.01~2%。在选用铋时，助催化剂铋以铋/钨重量比计为 0.01~50，优选为 0.1~10，更优选为 1~6。

本发明的催化剂适用于任何高不饱和烃，但此处优选适用含碳原子 2~12（优选值 2~10，更优选为 2~4）的炔或二烯烃。

本发明的催化剂的制备方法是在载体成型时加入含稀土金属盐溶液或在载体成型后用含稀土金属盐溶液浸渍载体，在 100~300℃ 经 5~24 小时干燥处理，此步骤稀土金属盐溶液优选为稀土金属的硝酸盐溶液；然后用含钨盐溶液浸渍载体（当选用助催化剂组分，如银和铋时，用含钨盐溶液与含助催化剂成分的盐溶液共浸或分步浸渍载体），在 100~300℃ 经 5~24 小时干燥后，最后在 350~900℃ 煅烧 4~20 小时煅烧制得。适用的钨盐的非限制性例子包括氯化钨、溴化钨、碘化钨、乙酸钨、硝酸钨、硫酸钨、乙酰丙酮钨以及它们中的任意两种或多种的混合物。出于得之便利，优选钨化合物为氯化钨。仅就举例而言，并非限于下列，适选铋盐包括硝酸铋、氯化铋。仅就举例而言，并非限于下列，适选银盐包括硝酸银，氟化银，高氯酸银，以及上列任两种或多种的混合物，出于得之便利，此处作为优选采用硝酸银水溶液。

在具体实施中，本发明的炔烃选择加氢催化剂载体可以是硅藻土、 Al_2O_3 、 SiO_2 、 TiO_2 、硅藻土等，但优选 Al_2O_3 。载体形状可为粒状、球形、叶片状，挤出条形均可，但优选齿轮形挤出物。 Al_2O_3 的比面可以是 1~200 m^2/g ，较好在 5~120 m^2/g ，优选在 5~100 m^2/g 以下。所用 Al_2O_3 的制备途径对本发明催化剂的性质没有什么影响。如碳化法、硝酸法等方法均可。本发明的炔烃选择加氢催化剂以载体催化剂为基础计，包含 0.001~1% 的钨以及 0.001~10% 的 IB 族助

000029 //

催化剂金属、一种 VA 族助催化剂金属和一种稀土助催化剂金属。IB 族助催化剂金属优选银和铜，VA 族优选铋，稀土金属优选镧、钕。在采用分步浸渍方法时，可按下列步骤操作：

第一步在载体成型时加入稀土金属盐溶液，所用的稀土金属溶液的量应使经最后煅烧的催化剂将含有以稀土金属/钯比计为 2~85，优选 8~50，最佳为 12~35 的稀土金属；或者在载体成型后用含稀土金属溶液浸渍载体，用载体所能吸收的最大量的溶液进行浸渍是有利的，所用的稀土金属溶液的量应使经最后煅烧的催化剂将含有以稀土金属/钯比计为 2~85，优选 8~50，最佳为 12~35 的稀土金属。

用含钯溶液浸渍用以上两种方法之一处理过载体，用载体所能吸收的最大量的溶液进行浸渍是有利的，所用的含钯溶液的量应使经最后煅烧的催化剂将含有 0.001~1% 的金属钯。采用含钯溶液可以是氯化钯、硝酸钯、醋酸钯的盐溶液。在用钯盐溶液浸渍后，在 100~300℃ 干燥 5~24 小时。

在本发明的一个优选实施方案中，干燥后的含钯载体还可以用银溶液或铋溶液浸渍。在本发明的一个更优选的实施方案中，干燥后的含钯载体还可以用银溶液浸渍后再用铋溶液浸渍。优选干燥后载体能完全吸收的最大溶液量进行浸渍。

用银溶液浸渍时，含银溶液选用硝酸银、高氯酸银进行配制。所用的含银溶液的量应使经最后煅烧的催化剂将含有 0.001~10% 的金属银。浸渍了银盐溶液含钯载体在 100~300℃ 干燥 5~24 小时；干燥后的载体再用铋溶液浸渍，优选干燥后载体能完全吸收的最大溶剂量进行浸渍。

含铋溶液选用硝酸铋、氯化铋进行配制。所用的含铋溶液的量应使经最后煅烧的催化剂将含有以铋/钯比计为 0.01~50，优选 0.1~10，最佳为 1~6 的金属铋。浸渍铋盐溶液后。在 100~300℃ 干燥 5~24 小时；在 350~900℃ 煅烧 4~20 小时。

本发明的炔烃选择加氢催化剂由于在含钯的催化剂中加入稀土金属做助催

化剂明显改善载体在焙烧时的稳定性，从而提高了原催化剂的活性和选择性。当选用其他助剂金属如银和铋时，稀土金属还能够提高添加在催化剂上的VA金属铋的稳定性，从而进一步提高催化剂的活性和选择性。催化剂活性和选择性的改善可以降低反应中绿油生成量，减少了长时期反应后催化剂上的积碳量，从而延长了催化剂的使用周期，提高了催化剂的使用寿命，降低了生产成本。另外，本发明催化剂优选采用齿轮形载体，使得催化剂能够在高空速下稳定运行，大大提高了催化剂对炔烃的处理量。

实施例和对比例

对比例 1

准确称量 α - Al_2O_3 球 300 克放在烧杯内。量取一定量氯化钡溶液，钡含量使最终制得的催化剂含钡 0.03%(重量)，将其加水稀释使其量等于载体所吸收的最大量。将配好的钡溶液倒入有氧化铝的烧杯中浸渍，经 120℃干燥，制得钡/氧化铝催化剂。准确称量硝酸银，其用量使最终制得的催化剂含银 0.186%(重量)，加水至溶液体积等于上述钡溶液体积，将钡/氧化铝催化剂倒入其中浸渍，经 120℃干燥，制得钡-银/氧化铝催化剂，准确称取硝酸铋，其用量使最终制得的催化剂含铋 0.12% (重量)，再用水稀释其体积等于上述钡溶液，将钡-银/氧化铝催化剂到入硝酸铋溶液中浸渍，经 120℃干燥，450℃煅烧既得到 0.03%(重量)钡/-0.186%(重量)银-0.12% (重量)铋/氧化铝催化剂，称之为催化剂 A。

实施例 1

准确称量 α - Al_2O_3 球 300 克放在烧杯内。准确称量硝酸镧，其用量使最终制得的催化剂含镧 0.5% (重量)，加水溶解使其体积等于载体所吸收的最大量，用配好的硝酸镧溶液浸渍氧化铝，经 120℃干燥；量取一定量氯化钡溶液，钡含量使最终制得的催化剂含钡 0.03%(重量)，将其加水稀释使其量等于载体所吸收的最大量。将配好的钡溶液倒入有氧化铝的烧杯中浸渍，经 120℃干燥，制

得钯/氧化铝催化剂。准确称量硝酸银，其用量使最终制得的催化剂含银 0.186% (重量)，加水至溶液体积等于上述钯溶液体积，将钯/氧化铝催化剂倒入其中浸渍，经 120℃ 干燥，制得钯-银/氧化铝催化剂，准确称取硝酸铋，其用量使最终制得的催化剂含铋 0.12% (重量)，再用水稀释其体积等于上述钯溶液，将钯-银/氧化铝催化剂到入硝酸铋溶液中浸渍，经 120℃ 干燥，450℃ 煅烧既得到 0.031% (重量) 钯-0.5% (重量) 钼-0.186% (重量) 银-0.12% (重量) 铋/氧化铝催化剂，称之为催化剂 A-1。

实施例 2

按上述方法制备 0.03% (重量) 钯-1.0% (重量) 钼-0.186% (重量) 银-0.03% (重量) 铋/氧化铝催化剂，催化剂各组分需要称量的重量本专业人员很容易确定，称之为催化剂 A-2。以下如果没有特别说明，催化剂均按照该方法制备，不再详细叙述。

实施例 3

在氧化铝载体成型时，在氧化铝粉体中加入硝酸钼溶液，使得氧化铝载体成型后含有 0.5% (重量) 钼，专业人员很容易确定加入硝酸钼的量。将制备好的载体按照以上方法依次浸渍氢氧化钾溶液，钯、银、铋溶液，分别干燥后，煅烧制成 0.03% (重量) 钯-0.1% (重量) 钾-0.5% (重量) 钼-0.186% (重量) 银-0.18% (重量) 铋/氧化铝催化剂，称为 A-3。

对比例 2

用氯化钯溶液浸渍氧化铝球，经干燥，煅烧后制得组成为 0.03% 钯/氧化铝催化剂，将此催化剂浸渍在硝酸银溶液中，经干燥，煅烧后制得组成为 0.03% 钯-0.18% 银/氧化铝催化剂，称之为催化剂 B，即相当于 US 4,404,124 中催化剂。

实施例 4

将齿轮形氧化铝载体经过浸渍、干燥，依次载上硝酸钨、氢氧化钾、氯化钡、硝酸银和硝酸铋，煅烧后制成 0.03%(重量)钡-0.1%(重量)钾-1.0%(重量)钨-0.18%(重量)银-0.12% (重量)铋/氧化铝催化剂，称为 B-1。

实施例 5

将齿轮形氧化铝载体经过浸渍、干燥，依次载上硝酸钨、氢氧化钾、氯化钡、硝酸银和硝酸铋，煅烧后制成 0.03%(重量)钡-0.1%(重量)钾-0.5%(重量)钨-0.105%(重量)银-0.06% (重量)铋/氧化铝催化剂，称为 B-2。

实施例 6

将齿轮形氧化铝载体经过浸渍、干燥，依次载上硝酸钨、氢氧化钾、氯化钡、硝酸银，煅烧后制成 0.03%(重量)钡-0.1%(重量)钾-0.5%(重量)钨-0.07%(重量)银/氧化铝催化剂，称为 B-3。

选择上述对比例和实施例中对比例 1、实施例 1、实施例 2、实施例 3、对比例 2、实施例 4、实施例 5、实施例 6 进行加氢反应实验，反应条件如下：

将 200ml 催化剂装入管式反应器，催化剂床层上，下部分填充玻璃珠。用氮气置换、再经还原后，将来自脱乙烷塔顶的原料气配氢后由上而下通过反应器。氢炔比为 1.5，反应器入口温度 35℃，入口炔烃浓度 0.8mol%，空速 10000hr⁻¹，

反应结果见表二。

表二： 铜和铋的影响

序号	实施例 编号	催化 剂 编号	载体	主催化剂 Pd %	助催化剂 La%	Ag % Bi% K%	出口乙炔 10^{-6}mol	乙烯 选择 性%
1	对比例 1	A	氧化铝球	0.03; 氯化钼		0.186;硝酸银 0.12;硝酸铋	< 1	45
2	实施例 1	A-1	同上	同上	0.5	同上	< 1	52
3	实施例 2	A-2	同上	同上	1.0	同上	< 1	50
4	实施例 3	A-3	齿轮形氧化铝	同上	0.5	0.186;硝酸银 0.18;硝酸铋 0.1;氢氧化钾	< 1	49
5	对比例 2	B	氧化铝球	0.03; 氯化钼		0.18;硝酸银	33	29
6	实施例 4	B-1	齿轮形氧化铝	同上	1.0	0.186;硝酸银 0.12;硝酸铋 0.1;氢氧化钾	< 1	48
7	实施例 5	B-2	同上	同上	0.5	0.105;硝酸银 0.06;硝酸铋 0.1;氢氧化钾	< 1	61
8	实施例 6	B-3	同上	同上	0.5	0.07;硝酸银 0.1;氢氧化钾	< 1	60

在上述条件下，催化剂对比例 1、实施例 1、实施例 2 分别反应 943 小时后，仔细称量收集的绿油量和催化剂的增重量（即滞留在催化剂上的绿油和积碳的总和）。绿油颜色浅，说明生成的绿油分子量小，催化剂再生时容易被除去，催化剂的增重量越少，意味着催化剂的运行周期越长。

结果见表三。

表三：镧对绿油生成量的影响

实施例编号	对比例 1	实施例 1	实施例 2
催化剂编号	A	A-1	A-2
反应 943 小时后催化剂增重 (克)	14.66	9.24	9.01
反应 943 小时后 绿油量 (克)	115.8	107.4	96.6
绿油颜色	浅黄	无色	无色

实施例 7~12

实施例 7~12 研究稀土元素镧，铈，钕，镨，铈，钕对催化性能的影响

称取 20 克成型的齿轮形 α - Al_2O_3 载体，等量浸渍硝酸镧溶液，使之含镧 0.1% (重量)，将上述载体按照前述方法依次浸渍钕，银，铈。经干燥，分解后制成含 0.03% (重量) 钕-0.1% (重量) 镧-0.18% (重量) 银-0.10% (重量) 铈/氧化铝催化剂，称之 C-1。按照以上制备方法，将稀土元素依次替换为铈，钕，镨，铈，钕，制成的催化剂依次称为 C-2, C-3, C-4, C-5, C-6 催化剂。

实施例 7~12 采用微反评价装置，催化剂装填为 1 毫升。由于装填高度很小，催化反应不能进行到模试的反应程度，但对于进行催化剂之间的孰优孰劣的比较是足够的，可以满足本实验中横向比较的需要。反应条件如下：氢炔比 1.5，反应温度 90°C ，入口炔烃浓度 0.4%，空速 10000hr^{-1} 。

反应结果如表四。

表四：稀土元素的影响

序号	实施例 编号	催化 剂 编号	载体	主催化剂 Pd %	稀土助催化 剂%	Ag % Bi%	乙炔 转化 率%	乙烯 选择 性%
1	实施例 7	C-1	齿轮形氧化铝	0.03; 氯化钯	0.1;硝酸铜	0.18;硝酸银 0.10;硝酸铋	65	82
2	实施例 8	C-2	同上	同上	0.1;硝酸铈	同上	81	77
3	实施例 9	C-3	同上	同上	0.1;硝酸镨	同上	61	82
4	实施例 10	C-4	同上	同上	0.1;硝酸钆	同上	83	78
5	实施例 11	C-5	同上	同上	0.1;硝酸镝	同上	69	81
6	实施例 12	C-6	同上	同上	0.1;硝酸铒	同上	90	71